

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(54) ANAEROBIC ADHESIVE COMPOSITION QUICKLY CURABLE WITH ULTRAVIOLET RAY

(11) 5-105847 (A) (43) 27.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-238553 (22) 13.6.1991
 (71) THREE BOND CO LTD (72) OSAMU HARA
 (51) Int. Cl⁵. C09J4/02, C08F2/50

PURPOSE: To prepare the title compsn. which cures in a short time and is excellent in adhesion and sealing effect.

CONSTITUTION: The title compsn. is prepd. by incorporating 1-(2-carboxyacryloyl)-2-phenylhydrazine into a mixture contg. a polymerizable acrylic ester, an org. peroxide, a photoinitiator, and, pref., o-benzoic sulfimide.

(54) SPONTANEOUSLY CURING SELF-ADHESIVE MEMBER

(11) 5-105848 (A) (43) 27.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-295096 (22) 14.10.1991
 (71) NITTO DENKO CORP (72) MASAHIRO OURA(1)
 (51) Int. Cl⁵. C09J7/02

PURPOSE: To prepare a self-adhesive member which gives an excellent wetting effect and a good contact adhesion effect when adhered to an adhered, exhibits an increased cohesion and a strong holding power without exhibiting creep when a given time has elapsed after adhesion, and is excellent in storage stability and handlabilities such as workability in adhesion.

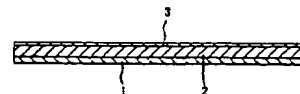
CONSTITUTION: The title member is prepd. by forming a spontaneously curing, self-adhesive layer (2) on a substrate layer (1) contg. a cure accelerator of the self-adhesive layer (2).

**(54) ADHESIVE TAPE**

(11) 5-105849 (A) (43) 27.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-298335 (22) 17.10.1991
 (71) FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE (72) KOICHI TANABE
 (51) Int. Cl⁵. C09J7/02, H01B3/44, H01B17/56

PURPOSE: To prepare an adhesive tape which can be wound into a roll without inserting a separator by forming a specific acrylic self-adhesive layer on an unvulcanized rubber layer formed on a substrate tape comprising a specific (semi)vulcanized rubber.

CONSTITUTION: An adhesive tape is prepd. by forming an unvulcanized rubber layer 2 on a substrate tape 1 comprising a (semi)vulcanized ethylene-propylene or butyl rubber and forming an acrylic self-adhesive layer 3 having a J. Dow ball tack value according to JISZ0237 of at least 3 and an adhesivity to a stainless steel plate of 100-3,000g/25mm-width on the unvulcanized rubber layer 2. Since the prepd. adhesive tape exhibits a weak adhesion between the rear side and the adhesive side and can be wound into a roll without inserting a separator, it requires no work for peeling the separator off in adhesion work unlike conventional adhesive tapes, shortens the working time, and dispenses with the treatment of a waste separator. In addition, the tape is not wound back even when released from a hand by mistake in an aerial stringing work.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-105847

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B R	7921-4 J		
C 0 8 F 2/50	M D N	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-238553	(71)出願人	000132404 株式会社スリーボンド 東京都八王子市狭間町1456番地
(22)出願日	平成3年(1991)6月13日	(72)発明者	原 修 神奈川県津久井郡藤野町名倉355-5
		(74)代理人	弁理士 斉藤 武彦 (外2名)

(54)【発明の名称】 速硬性を有する紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物

(57)【要約】

【目的】 短時間に硬化して優れた接着及びシール効果を示す紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物を提供する。

【構成】 重合性アクリレートエステルに有機過酸化
物、光開始剤及び好ましくは0-ベンゾイックスルフィ
ミドを加えた系に1-(2-カルボキシアクリロイル)
-2-フェニルヒドラジンを共存させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性アクリレートエステルに、1-（2-カルボキシアクリロイル）-2-フェニルヒドラジン、有機過酸化物及び光開始剤を配合してなることを特徴とする速硬性を有する紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物。

【請求項2】 0-ベンゾイックスルフィミドを含有する請求項1記載の紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物に関し、特に紫外線照射できる部分は、短時間に紫外線硬化すると共に金属等の微細な隙間等の隣接二表面間において室温で極めて短時間に硬化して優れた接着及びシール効果を示す紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】 嫌気性接着剤（充填剤）組成物は従来から種々知られておりその典型例は、ポリエチレングリコールジメタクリレートやウレタンアクリレート等の重合性アクリレートエステルにパーオキシ開始剤と安定性を高めるための重合抑制剤とを組合せたものであり、これには更にアミン類、アミド類、イミド類等の重合促進剤が所望により添加されている。これら重合促進剤は組成物の硬化速度を早め、また長期保存性を可能とする機能を有するものである。またこれら嫌気性接着剤組成物に光開始剤を組合せて紫外線硬化性を付与し、使用時に空気を接し易い接着端部等の紫外線照射できる部分を紫外線照射することにより全休をより短時間に確実に硬化させるタイプのものも提案されている。しかしながら従来知られた重合促進剤を用いたこれら接着剤組成物は尚改善すべきものが多く、たとえば、接着剤としての安定性が低いとか、硬化速度が遅いとか、紫外線硬化しても表面タックが残ったりする等の欠点を有している。

【0003】 重合性アクリレートエステル系嫌気性接着剤組成物の重合促進剤として米国特許第4,321,349号には特定構造のヒドラジン誘導体が開示されている。そこに開示されている重合促進剤は一定の効果は示すが、いくつかの点で完全に満足できるものではない。例えば、硬化速度が遅かったり、最終強度が低かったり、また重合促進剤が接着剤組成物に取り込まれなかったりする欠点があった。

【0004】 また、このような多成分系の嫌気性接着剤組成物においては組合せるべき相手によって効果に大きな差が出る場合が多く、硬化速度と保存性を十分に満足する組合せの開発が強く望まれている。

【0005】 本発明の目的はかかる従来技術の欠点を改善してなる紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物を提供することにある。

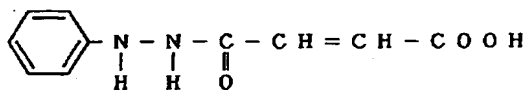
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は重合性アクリレートエステルに、1-（2-カルボキシアクリロイル）-2-フェニルヒドラジン、有機過酸化物及び光開始剤を配合してなることを特徴とする速硬性を有する紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物にあり、該組成物は特に好ましくは0-ベンゾイックスルフィミドをさらに含有する。

【0007】 本発明の基本成分である重合性アクリレートエステルとしては適宜公知のものを用いる。代表的なものはポリアクリレートエステル類とポリウレタンアクリレート類に分類される。ポリアクリレートエステル類の具体例としてはジ-、トリ-またはテトラエチレングリコールジメタクリレート、ジ（ペンタメチルグリコール）ジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジグリセロールアクリレート、ジグリセロールテトラメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等がある。単官能アクリレートエステル類（1個のアクリレート基を含むエステル類）も同様に使用することができる。単官能アクリレートエステル類の代表的な例としては、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、 α -ブチルアミノエチルメタクリレート、シアノエチルアクリレート等がある。ポリウレタンアクリレート類は、アクリル基と活性水素を有するモノマーと、ポリイソシアナート類及び活性水素を有する化合物を反応したものである。たとえばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アミノエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アミノプロピルメタクリレート、ヒドロキシヘキシルアクリレート、等のヒドロキシ及びアミノ基含有モノマー、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、等のポリイソシアナート、及びポリエーテルジオール類（ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール等）、ポリオレフィンジオール類、ポリブタジエンジオール類、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体末端ジオール類、ポリアクリル酸エステル末端ジオール類等との反応生成物がある。これらの反応物は室温または約40℃～150℃の温度に加熱した状態で結合を行なうことができる。

【0008】 本発明では重合促進剤として1-（2-カルボキシアクリロイル）-2-フェニルヒドラジンを用いることを本質とする。この化合物は

【化1】



の化学式で示される。

【0009】1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジンの使用量は重合性アクリレートエステル100重量部当り、0.001~5重量部、特に0.005~3重量部が好ましい。少なすぎると硬化が遅くなり、多すぎても効果の向上は期待できない。

【0010】1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジンはフェニルヒドラジンと無水マレイン酸との等モル反応で容易に選択的に製造することができる。予め製造してから用いてもまた接着剤組成物製造時にフェニルヒドラジンと無水マレイン酸を加えてその場で製造してもよい。後者の場合はフェニルヒドラジンに対し無水マレイン酸を等モル以上、好ましくは1~1.5倍モル用いることが好ましい。1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジンは分子中にオレフィン性二重結合と末端カルボキシル基を有していることに由来し、重合促進剤と接着性向上剤の2つの効果を有する。

【0011】1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジンは0-ベンゾイックスルフィミドとの組合せにおいて特に顕著な効果を示す。0-ベンゾイックスルフィミドは全組成物に対し0.1~5重量%用いることが好ましい。尚アミン類、アミド類またはイミド類(例えばベンゾイックスルフィミド)のような重合促進剤は重要であり、接着：充填組成物の硬化速度を早め、組成物を長期間保存しても効力を失わず、保存性も良いという特性を示す。尚これらのうち0-ベンゾイックスルフィミドは嫌気性接着剤の硬化促進剤として公知であるが、有機過酸化物を含有する重合性アクリル酸エステルにこれを単独で添加しただけでは通常の接着速度のものしか得られず、共存させることによってより優れた効果を示す。

【0012】有機過酸化物としては適宜公知のものが用いられるが、その代表例としてはジアシルパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ケトンパーオキシド *

*類、パーオキシエステル類等がある。特に有用な有機過酸化物としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチル・ハイドロパーオキシドのような有機ハイドロパーオキシド類がある。上記のものうち、クメンハイドロパーオキシドが特に望ましい。上記有機過酸化物は全組成物に対して通常0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%用いられる。

【0013】光開始剤としては紫外線によりラジカルを発生する適宜公知の光開始剤が用いられる。具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、α-メチルベンゾイン、α-フェニルベンゾイン等のベンゾイン系化合物、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-(メチルテオフェニル)-2-(4-モルフォリル)-1-1プロパノン等が挙げられる。光開始剤は全組成物に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~約5重量%用いられる。

【0014】本発明の硬化性組成物は二成分組成物としても調整できる。重合開始剤の組成物を第一成分に、その他を第二成分に用い、接合すべき表面にそれぞれを塗布して接合させる方法をとることもできる。不活性表面またはかなり広いギャップを有する二つの表面の間に用いる場合には、適当なプライマーを用いることが望ましい。

【0015】本発明の紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物は非常な速硬性を有すると共に保存安定性も良好であり、長期保存に耐えることができる。更に重合促進剤の多官能性により重合促進剤が反応して接着分子内に効果的に取り込まれ接着強度が高く、また耐熱、耐水、耐油、耐候性にも優れている。

【0016】次に実施例、比較例により本発明を説明する。

【0017】実施例1

フェニルヒドラジンと無水マレイン酸をクロロホルム中で等モル反応させて1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジンを合成した。IR

(cm^{-1}) ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1705 ; $\nu_{\text{CH=CH}}$ 1615 ; ν_{NH} 3220 ; ν_{NH} 3310 ;
 ν () 3030 ; $\nu_{\text{CH2-CH2}}$ 1605. m. p. 120-130℃. この1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジンを用いて下記の紫外線硬化型嫌気性接着剤組成物を※

※作成した。使用量はいずれも重量部で示す。

【0018】

重合性アクリレートエステル	100
2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	2.0
0-ベンゾイックスルフィミド	1
クメンハイドロパーオキシド	0.5
1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジン	0.1
安定剤	0.02

【0019】前記成分を50℃で4時間加熱攪拌して溶解させ、均一な溶液を得た。出来上った接着剤組成物を

ガラス製試験管に入れ、80℃の乾燥炉に入れて、加熱促進試験を行なった。80℃2時間でゲル化しなければ室温で約1年間の貯蔵寿命に相当すると考えてよい。嫌気硬化特性を測定するために嵌合テストピース（鋼製ピン6φ×40mm、カラー内径6φ×15mm、クリアランス1/100mm）を用いた。初期セットタイムは脱脂した嵌合用テストピース接着剤組成物を塗布し、固定した後、25℃で放置し、シャフトが手で容易に動かなくなるまでの時間を測定した。嵌合強度は25℃で24時間後圧縮速度10mm/minで測定した。また、*10

* 紫外線硬化特性は4Kw高圧水銀灯（150mW/cm²×20秒）で紫外線を照射して、ガラス/ガラスのせん断接着強度を測定して行なった。

【0020】比較例1として、実施例1の1-（2-カルボキシアクリロイル）-2-フェニルヒドラジンの代わりに1-アセチル-2-フェニルヒドラジンを用いた以外は同様の条件で実験を行なった。結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

表 1

No.	重合性アクリレートエステル	実施例 1 [1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジン]				比較例 2 [1-アセチル-2-フェニルヒドラジン]			
		嫌気硬化性		紫外線硬化性		嫌気硬化性		紫外線硬化性	
		セット タイム (秒)	圧縮せん断強度 (kgf/cm ²)	80℃×2 時間保存性	ガラス/ガラスの せん断接着強度	セット タイム (秒)	圧縮せん断強度 (kgf/cm ²)	80℃×2 時間安定性	ガラス/ガラスの せん断接着強度
1.	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	90	300	○ (良好)	※100kgf/cm ² 以上	150	216	○ (良好)	※100kgf/cm ² 以上
2.	GLM (グリセロールモノメタクリレート)	10	125	○	※100kgf/cm ² 以上	15	100	○	※100以上
3.	M-600A (2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート)	25	162	○	※100kgf/cm ² 以上	30	150	○	※100以上
4.	3G (トリエチレングリコールジメタクリレート)	90	164	○	50	120	129	○	45
5.	NPG (ネオペンチルグリコールジメタクリレート)	180	100	○	60	240	79	○	55
6.	9G (ポリエチレングリコール #400ジメタクリレート)	70	127	○	70	60	116	○	65
7.	A-TMPT (トリメチロールプロパントリアクリレート)	30	142	○	40	40	115	○	35
8.	BPE-2.6	90	86	○	※100以上	150	85	× (劣化)	※100以上
9.	BPE-4	90	98	○	※100以上	120	86	×	※100以上
10.	BPE-200	150	80	○	※100以上	180	75	×	※100以上

※ガラス材料破壊

BPE-2.6 (ビスフェノールAエチレンオキサイド2.6モル付加物のジメタクリレート)
 BPE-4 (ビスフェノールAエチレンオキサイド4モル付加物のジメタクリレート)
 BPE-200 (ビスフェノールAエチレンオキサイド200モル付加物のジメタクリレート)

【0022】実施例2

* いづれも重量部で示す。

下記の紫外線硬化型嫌気性組成物を作成した。使用量は*

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物のジメタクリレート	50
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	50
0-ベンゾイックスルフィミド	1.0
クメンハイドロパーオキシド	0.5
1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジン	0.1
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェチルケトン	2.0

【0023】比較例2

実施例2の1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジンの代りに、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノソン 0.5重量部にした以外は同様に組成物を作成した。

【0024】出来上った組成物に、4Kw高圧水銀灯 *

* (150mW/cm²×10秒) で紫外線を照射して、表面硬化性と、ガラス/ガラスのせん断接着強度を調べた。また、嫌気硬化特性は、実施例1と同様に調べた。結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

表 2

硬化性	試験項目	実施例2	比較例2
紫外線硬化性	表面硬化性 (1500mJ/cm ²)	タックなし	タックあり
	せん断接着強度 (ガラス/ガラス)	100kgf/cm ² (材破)	100kgf/cm ² (材破)
嫌気硬化性	セットタイム(秒)	40	120
	圧縮接着強度(kgf/cm ²)	200	150
	80℃ゲルタイム(時間)	2以上	2以上

【0026】実施例3

※いずれも重量部で示す。

下記の紫外線硬化型嫌気性組成物を作成した。使用量は※

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物のジメタクリレート

50

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

50

0-ベンゾイックスルフィミド

1.0

クメンハイドロパーオキサイド

0.5

フェニルヒドラジン

0.05

無水マレイン酸

0.025~0.1

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

2.0

安定剤

0.02

実施例1と同様の条件で実験を行なった。結果を表3に示す。

★【0027】

★【表3】

表 3

無水マレイン酸 添加量	嫌気硬化性			紫外線硬化性
	セット タイム (秒)	圧縮せん断 強度 (kgf/cm ²)	80℃×2 時間保存性	ガラス／ガラスの せん断接着強度
0.025 (約0.5)	40	200	× (劣化)	100 kgf/cm ² (材破)
0.05 (約1.0)	40	200	○ (良好)	100 kgf/cm ² (材破)
0.75 (約1.5)	60	180	○	↑
0.1 (約2.0)	120	150	○	↑

() 内の数字はフェニルヒドラジンと無水マレイン酸とのモル比を表わす。

(材破) は材料破壊を意味する。